

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018237

International filing date: 01 December 2004 (01.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-409476
Filing date: 08 December 2003 (08.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

01.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 8 日
Date of Application:

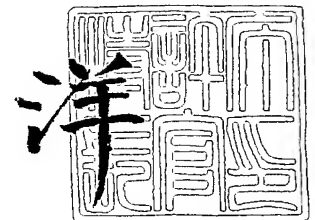
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 0 9 4 7 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 0 9 4 7 6]

出 願 人 ニ ッ タ 株 式 会 社
Applicant(s): 井 上 眞 一

2 0 0 5 年 1 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P03NT001
【提出日】 平成15年12月 8日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08C 19/02
【発明者】
 【住所又は居所】 奈良県大和郡山市池沢町 1 7 2 ニッタ株式会社奈良工場内
 【氏名】 西尾 智博
【発明者】
 【住所又は居所】 奈良県大和郡山市池沢町 1 7 2 ニッタ株式会社奈良工場内
 【氏名】 伊藤 晴彦
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県常滑市千代ヶ丘 5 丁目 1 番地
 【氏名】 井上 眞一
【特許出願人】
 【識別番号】 000111085
 【氏名又は名称】 ニッタ株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 303062093
 【氏名又は名称】 井上 眞一
【代理人】
 【識別番号】 100101362
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 後藤 幸久
 【電話番号】 06-6242-0320
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 053718
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0015698
 【包括委任状番号】 0317147

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

天然ポリイソプレノイド水素添加物より形成されたゴム状弾性体。

【請求項 2】

天然ポリイソプレノイド水素添加物が、天然ポリイソプレノイドを溶媒中、水素化触媒の存在下、水素と反応させて得られる高分子である請求項 1 記載のゴム状弾性体。

【請求項 3】

天然ポリイソプレノイド水素添加物の水素添加率が 50% 以上である請求項 1 又は 2 記載のゴム状弾性体。

【請求項 4】

天然ポリイソプレノイド水素添加物の重量平均分子量が 20 万以上であり、且つ分子量分布が 2.0 以上である請求項 1～3 の何れかの項に記載のゴム状弾性体。

【請求項 5】

天然ポリイソプレノイド水素添加物が、ヘベア種ゴムノキ、インドゴムノキ、トチュウ又はラクタリウス (Lactarius) 属キノコ由来のイソプレン単位重合物の水素添加物である請求項 1～4 の何れかの項に記載のゴム状弾性体。

【請求項 6】

天然ポリイソプレノイド水素添加物を含むゴム組成物を成形加工に付すことを特徴とするゴム状弾性体の製造法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム状弾性体とその製造法

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明はゴム状弾性体とその製造法、より詳細には、天然ポリイソプレノイドを水素添加によって飽和度を高めることにより構造変性した天然ポリイソプレノイド水素添加物より形成されたゴム状弾性体とその製造法に関する。このゴム状弾性体は、耐熱性、耐候性、耐摩耗性、S E T性及び耐寒性に優れており、タイヤ、チューブ、医療用ゴム製品、ラテックス浸漬製品、ゴム糸、ベルト、免震、防振、パッキンなどの工業用ゴム製品として有用である。

【背景技術】

【0 0 0 2】

天然ポリイソプレノイドはヘベアブラジリエンシス種（ヘベア種ゴムノキ）の樹木から採取される天然ゴムに代表される、ある種の植物やキノコが生合成により作り出すイソプレレン単位（ C_5H_8 ）で構成される重合体の総称である。天然ポリイソプレノイドは、ヘベア種ゴムノキのほか、インドゴムノキ、トチュウ、チチタケなどのラクタリウス（*Lactarius*）属キノコ等の多くの植物やキノコから産生されることが知られている。しかし、天然ゴム以外の天然ポリイソプレノイドはほとんど工業的に利用されていない。これは、ゴムとして利用するには、多くのポリイソプレノイドの立体構造が天然ゴムほど規則的でないこと、重合度が小さく分子量が十分大きくないこと、多量に産出させることが経済的に難しいことなどの理由による。

【0 0 0 3】

一方、天然ゴムは、その栽培方法、品質の安定化など長年の研究と努力により、安定に、しかも安価に供給されるようになっており、タイヤをはじめとする種々のゴム製品に用いられている最も汎用的なゴム材料である。この天然ゴムは、ゴム弾性や強度に優れるが、耐油性、耐薬品性、耐熱性、耐候性に劣る特徴がある。このため、優れたエコマテリアルであるにもかかわらず、用途は限られ、いわゆる高性能、多機能材料としては使用されない。

【0 0 0 4】

産業界では、近年になって、特に自動車においては、その低燃費化や排ガス規制への対応に伴って、エンジンルーム内の温度が上昇する傾向にあり、エンジンルーム内に用いられるゴム製品は、より高温環境下で使用されるようになってきている。このため、このようなゴム製品にはより高い耐熱性が求められている。また、世の中では環境浄化の気運が高まりつつあり、地球温暖化の要因の一つである二酸化炭素の削減が大きな課題となっている。ゴム・プラスチック産業においては、その大半は石油原料からなる合成ゴムが使用されており、この廃棄の際に発生する二酸化炭素に対する関心も高く、近年では廃棄せずに再利用可能な熱可塑性エラストマー（T P E）が多く開発、使用されるようになってきている。しかしながら、永久に再利用することは不可能で、最終的には廃棄されることとなる。また、T P Eにおいても石油を原料とするものであるため、世界環境の観点からは、必ずしも理想的なゴム材料とは言えない。このため、植物より抽出した原料から作られ、且つ生分解性を有するプラスチックなどが開発されつつある。

【0 0 0 5】

ジャーナル オブ アプライド ポリマー サイエンス（*Journal of Applied Polymer Science*）、第66巻、第1647頁～第1652頁（1997年）には、天然ゴムを有機溶媒中、ロジウム錯体触媒の存在下、100℃の温度で水素と反応させて、天然ゴムの水素添加物を得る方法が記載されている。しかし、この文献における研究は水素化反応の速度論的研究とポリマーの熱的物性の研究にとどまっている。

【0 0 0 6】

【非特許文献1】 ジャーナル オブ アプライド ポリマー サイエンス（*Journal of Applied Polymer Science*）、第66巻、第1647頁～第1652頁（1997

年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、天然ポリイソプレノイドを原料として製造でき、優れた機械的特性と、高い耐熱性、耐寒性及び耐候性を備えたゴム状弾性体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、天然ポリイソプレノイドを水素添加して得られる高分子を成形加工すると、優れた機械的特性を有するとともに、耐熱性、耐寒性及び耐候性の高いゴム状弾性体が見出され、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は、天然ポリイソプレノイド水素添加物より形成されたゴム状弾性体を提供する。

【0010】

天然ポリイソプレノイド水素添加物として、例えば、天然ポリイソプレノイドを溶媒中、水素化触媒の存在下、水素と反応させて得られる高分子を使用できる。天然ポリイソプレノイド水素添加物の水素添加率は、好ましくは50%以上である。また、天然ポリイソプレノイド水素添加物としては、重量平均分子量が20万以上であり、且つ分子量分布が2.0以上であるのが好ましい。天然ポリイソプレノイド水素添加物には、例えば、ヘベア種ゴムノキ、インドゴムノキ、トチュウ又はラクタリウス (Lactarius) 属キノコ由来のイソプレン単位重合物の水素添加物が含まれる。

【0011】

天然ポリイソプレノイド水素添加物を含むゴム組成物を成形加工に付すことを特徴とするゴム状弾性体の製造法を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明のゴム状弾性体は、天然ポリイソプレノイドから製造でき、優れた機械的特性と、高い耐熱性、耐寒性及び耐候性を備えている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明のゴム状弾性体は天然ポリイソプレノイド水素添加物より形成されている。天然ポリイソプレノイド水素添加物は、天然ポリイソプレノイドを水素添加（水添、水素化）することにより得ることができる。天然ポリイソプレノイドとしては、イソプレン単位（ C_5H_8 ）を構成単位とする重合体であれば特に限定されないが、代表的な例として、ヘベア種ゴムノキ、インドゴムノキ、トチュウ等の植物由来のポリイソプレノイド、チチタケなどのラクタリウス (Lactarius) 属キノコ等のキノコ由来のポリイソプレノイドが挙げられる。天然ポリイソプレノイドは、植物やキノコから抽出又は採取したものをそのまま用いてもよく、それを適当な手段で精製したものをを用いてもよい。

【0014】

天然ポリイソプレノイドの水素添加反応は、例えば、天然ポリイソプレノイドを適当な溶媒中、水素化触媒の存在下、水素と反応させることにより行われる。溶媒としては、天然ポリイソプレノイドを溶解又は分散可能であって反応を阻害しないものであればよく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル；水；これらの混合溶媒などが挙げられる。溶媒の使用量は、攪

拌操作等が円滑に行えるような量であればよいが、一般には、原料として用いる天然ポリイソプレノイド 1 重量部に対して 1 0 ~ 2 0 0 重量部、好ましくは 1 5 ~ 6 0 重量部程度である。なお、天然ポリイソプレノイドは溶媒に完全に溶解していてもよく、分散状態であつてもよい。

【0 0 1 5】

反応で使用する水素化触媒としては、炭素-炭素二重結合の水素添加に一般に用いられる均一系又は不均一系触媒を用いることができる。均一系触媒としては、例えば、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 等のロジウム錯体触媒などの金属錯体触媒（特に、周期表第 8 族、第 9 族又は第 1 0 族金属元素を含む錯体触媒）、カルボン酸ニッケルトリアルキルアルミニウム触媒などが挙げられる。また、不均一系触媒としては、例えば、 Pd/CaCO_3 等のパラジウム触媒などの固体触媒（特に、周期表第 8 族、第 9 族又は第 1 0 族金属元素を含む触媒活性成分を担体に担持した触媒）などが用いられる。触媒の使用量は、触媒の種類等によっても異なるが、一般には、原料として用いる天然ポリイソプレノイドに対して 0 . 0 1 ~ 3 0 重量%、好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 重量%程度である。

【0 0 1 6】

反応温度は、触媒の種類等によって異なるが、例えば、前記金属錯体触媒などを用いる場合には、例えば 5 0 ~ 8 0 °C、好ましくは 6 0 ~ 8 0 °C、さらに好ましくは 6 5 ~ 7 5 °C 程度の範囲から選択できる。反応温度が高すぎると、ゴムのゲル化や分子切断（低分子量化）などの副反応が多く進行し、所望の機械的強度や熱的特性を有するゴム状弾性体に適したポリマーを得ることが困難になる。例えば、反応温度を 9 0 °C 以上にすると、2 4 時間の反応で重量平均分子量は 1 8 万まで低下し、機械的強度及びクリープ特性の高い成形品が得られなくなる。また、反応温度を 1 0 0 °C 以上にすると、ゲル化が著しく起こり、ゴムとしての後の加工を行うことができなくなる。反応温度が低すぎると反応速度が低下し、生産性の点で不利である。

【0 0 1 7】

反応圧力としては、反応効率、操作性、装置のコスト等を考慮して適宜選択でき、触媒の種類や反応温度等によっても異なるが、例えば前記金属錯体触媒などを用いる場合には、通常 0 . 1 ~ 1 5 MPa、好ましくは 2 ~ 1 0 MPa である。反応時間は、反応温度や反応圧力に応じて適宜選択できる。

【0 0 1 8】

反応系に水が存在すると、触媒活性が低下する場合があるので、反応の前（触媒添加前）に、予めモレキュラーシーブ等の脱水剤を用いて系内の水分を除去しておいてもよい。反応は、水素の存在下又は水素の流通下で行われ、反応方式は、バッチ式、セミバッチ式、連続式等の何れの方式も採用できる。

【0 0 1 9】

反応終了後、反応で生成したポリマー（天然ポリイソプレノイド水素添加物）は、沈殿、再沈殿、濾過、洗浄、乾燥等の精製手段により精製、単離できる。

【0 0 2 0】

天然ポリイソプレノイド水素添加物の水素添加率は、好ましくは 5 0 % 以上、さらに好ましくは 7 0 % 以上、特に好ましくは 9 0 % 以上（中でも 9 5 % 以上）である。水素添加率が高いほど、耐熱性、耐老化性、耐候性、耐摩耗性、SET 性に優れたゴム状弾性体を得ることができる。なお、水素添加率 r は原料である天然ポリイソプレノイド中の炭素-炭素二重結合の水素添加された割合 $[r = (D_0 - D) / D_0 \times 100 (\%) ; D_0$ は天然ポリイソプレノイド中の炭素-炭素二重結合の量 (mol/g)、 D は反応後の水素添加物中の炭素-炭素二重結合の量 (mol/g) である] を示す。本明細書では、天然ポリイソプレノイド中の炭素-炭素二重結合の量 D_0 は、便宜上、イソプレンのホモポリマーと仮定した場合の値を採用する。反応後の水素添加物中の炭素-炭素二重結合の量 D は、 $^1\text{H-NMR}$ 又はヨウ素価測定により求めることができる。

【0 0 2 1】

天然ポリイソプレノイド水素添加物の重量平均分子量は、例えば 2 0 万以上（2 0 万 ~

3 0 0 万程度)、好ましくは 4 0 万以上 (4 0 万 ~ 3 0 0 万程度)、さらに好ましくは 6 0 万以上 (6 0 万 ~ 3 0 0 万程度) である。重量平均分子量が小さすぎると、物理的強度及びクリープ特性が低下し、好ましくない。なお、前述のように、水素添加反応の反応温度が高すぎると、重量平均分子量が小さくなる。

【0 0 2 2】

天然ポリイソプレノイド水素添加物の分子量分布 $[M_w$ (重量平均分子量) / M_n (数平均分子量)] は、例えば 2. 0 以上 (2. 0 ~ 7. 0 程度)、好ましくは 2. 3 以上 (2. 3 ~ 7. 0 程度)、さらに好ましくは 2. 6 以上 (2. 6 ~ 7. 0 程度) である。分子量分布が小さすぎると、加工性が低下し、好ましくない。なお、水素添加反応の反応温度が高すぎると、高分子量側のポリマーが切断されやすくなり、分子量分布が小さくなる。

。

【0 0 2 3】

本発明のゴム状弾性体は、こうして得られた天然ポリイソプレノイド水素添加物とを含むゴム組成物を成形加工 (特に、架橋を伴った成形加工) に付すことにより製造できる。前記ゴム組成物には、成形品の用途等に応じて種々の配合剤が添加、配合される。このような配合剤として、例えば、素練り促進剤、軟化剤・可塑剤、架橋用配合剤、老化防止剤、発泡剤、カップリング剤、加工助剤、着色剤、充填剤、補強剤などが挙げられる。

【0 0 2 4】

素練り促進剤としては、例えば、芳香族ジスルフィド系化合物、芳香族メルカプタン金属塩系化合物などが挙げられる。軟化剤・可塑剤には、鉱物油系軟化剤、植物油系軟化剤、合成軟化剤などが含まれる。

【0 0 2 5】

架橋用配合剤には、架橋剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、スコーチリターダ等が使用される。架橋剤としては、硫黄や不溶性硫黄 (加硫剤)、ジクミルペルオキシド等の過氧化物 (パーオキサイド)、オキシムなどが挙げられる。架橋剤の使用量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物 1 0 0 重量部に対して、例えば 0. 3 ~ 5 重量部程度である。加硫促進剤としては、例えば、グアニジン系化合物、チウラム系化合物、ジチオカルバミン酸塩系化合物、チアゾール系化合物、スルフェンアミド系化合物などが挙げられる。加硫促進剤の使用量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物 1 0 0 重量部に対して、例えば 0. 2 ~ 5 重量部程度である。加硫促進助剤としては、例えば、酸化亜鉛などが挙げられる。加硫促進助剤の使用量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物 1 0 0 重量部に対して、例えば 1 ~ 1 0 重量部程度である。スコーチリターダとしては、例えば、無水フタル酸、N-シクロヘキシルチオフタルイミドなどが挙げられる。

【0 0 2 6】

老化防止剤としては、アミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤、硫黄系二次老化防止剤、リン系二次老化防止剤、トリブチルチオウレア、ワックスなどが挙げられる。発泡剤には、無機発泡剤及び有機発泡剤が含まれる。カップリング剤としては、白色充填剤用カップリング剤、カーボンブラック用カップリング剤などが用いられる。加工助剤としては、パラフィン、炭化水素樹脂、ステアリン酸等の高級脂肪酸、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、ステアリン酸ブチル等の高級脂肪酸エステル、ステアリルアルコールなどの高級脂肪族アルコール、グリセリン脂肪酸エステル等の脂肪酸と多価アルコールの部分エステル、ステアリン酸亜鉛等の高級脂肪酸金属塩などの滑剤；クマロン樹脂、フェノール樹脂・テルペン系樹脂、石油系炭化水素樹脂、ロジン誘導体等の粘着付与剤などが挙げられる。加工助剤の使用量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物 1 0 0 重量部に対して、例えば 0. 1 ~ 1 0 重量部程度である。

【0 0 2 7】

着色剤としては、無機顔料、有機顔料が使用される。また、充填剤としては、カーボンブラック、シリカなどの補強性充填剤；補強用短繊維；クレー・タルク類、炭酸塩類、アルミナ水和物、硫酸バリウムなどの非補強性充填剤；導電性物質などの機能性充填剤などが挙げられる。充填剤の使用量は、天然ポリイソプレノイド水素添加物 1 0 0 重量部に対

して、例えば1~200重量部、好ましくは5~100重量部程度である。

【0028】

前記ゴム組成物の成形加工は、ゴム組成物を混練りする混練り工程、及び前記混練り工程で得られた混練り物（配合ゴム）を成形する成形工程により行われる。混練り工程の前に、天然ポリイソプレノイド水素添加物を素練りする素練り工程を設けてもよい。混練りは、2本ロールや密閉式二軸混練り機などを用いて行うことができる。成形は、混練りした未架橋状態の流動性のある配合ゴムを成形と同時に加熱架橋する方式（型加硫）、混練りした未架橋状態の流動性のある配合ゴムを押出機、カレンダーなどで成形した後、缶加硫や連続加硫によって加熱架橋する方式などにより行われる。型加硫における成形方式としては、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形、射出圧縮成形、液状射出などの何れの方式も採用できる。成形加工後、通常、仕上げ、表面処理が施される。

【0029】

こうして得られた本発明のゴム状弾性体（成形品）は、優れた機械的特性を有するとともに、天然ゴムと比較して、特に耐熱性が著しく高い。また、SET性や耐候性にも優れ、特にパーオキサイド架橋したものは耐摩耗性にも優れる。また、天然ポリイソプレノイド水素添加物が線状の擬エチレン-プロピレン完全交互共重合体であることから、代表的な合成ゴムであるEPDM（エチレン-プロピレン-ジエンゴム）等と比較して、ガラス転移温度が低く、優れた耐寒性を示す。また、加工性や疲労耐久性にも優れる。

【0030】

本発明のゴム状弾性体は、タイヤ、チューブ、医療用ゴム製品、ラテックス浸漬製品、ゴム糸、ベルト、免震、防振、パッキンなどの工業用ゴム製品として使用できる。

【実施例】

【0031】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、ポリマーの平均分子量及び分子量分布の測定は、ゲル浸透クロマトグラフィー装置（GPC）を用い、以下の条件で行った。

検出器：示差屈折計（RI）

注入液：サンプルの0.1重量%テトラヒドロフラン溶液

溶離液：テトラヒドロフラン

定量：標準ポリスチレン換算

【0032】

実施例1

固形天然ゴム〔商品名「SMR-CV60」、マレーシア産天然ゴム、重量平均分子量（Mw）130万、分子量分布（Mw/Mn）5.7〕140gをトルエン6.86kgに溶解した。この溶液に水分を除去するためモレキュラーシーブを投入し、1日静置した後、モレキュラーシーブを濾去した。オートクレーブに、この濾液と触媒〔RhCl(PPh₃)₃〕8gとを入れ、オートクレーブ内を水素ガスで置換した後、水素ガスを圧入し（8MPa）、70~75℃に加熱し、96時間攪拌して、水素添加反応を行った。反応後の溶液に、攪拌しながら、メタノールを少量ずつ、完全に固形ゴムが析出まで加えた。固形物を濾過し、メタノールにより洗浄した。この濾過及び洗浄操作を3回繰り返した後、固形物を60℃で24時間真空乾燥した。得られた固形物（水素添加物）の水素添加率は70%であり、重量平均分子量（Mw）は100万、分子量分布（Mw/Mn）は3.2であった。

得られた水素添加物100重量部、ステアリン酸1重量部、酸化亜鉛5重量部、カーボンブラック〔商品名「N220」、東洋カーボン社製〕20重量部を密閉式混練り機に投入し、40rpm、50℃で3分間混練りした。得られた混練り物と、加硫促進剤〔商品名「ノクセラ-CZ」、N-シクロヘキシルベンゾチアジルスルホンアミド（CBS）、大内新興化学（株）製〕2.5重量部と、硫黄1重量部とをオープンロールで混練り（50℃）し、金型形状に合わせて予備成形した後、160℃で約60分間プレス加硫して、2mm厚のシートを作製した。

【0033】

実施例 2

実施例 1 において、触媒の量を 9 g とした以外は実施例 1 と同様の操作を行って、水素添加物を得た。得られた水素添加物の水素添加率は 90% であり、重量平均分子量 (Mw) は 114 万、分子量分布 (Mw/Mn) は 3.2 であった。

得られた水素添加物 100 重量部、ステアリン酸 1 重量部、酸化亜鉛 5 重量部、カーボンブラック [商品名「N220」、東洋カーボン社製] 20 重量部を密閉式混練り機に投入し、40 rpm、50℃で3分間混練りした。得られた混練り物と、加硫促進剤 [商品名「ノクセラー CZ」、N-シクロヘキシルベンゾチアジルスルホンアミド (CBS)、大内新興化学 (株) 製] 2.5 重量部と、硫黄 1 重量部とをオープンロールで混練り (50℃) し、金型形状に合わせて予備成形した後、160℃で約60分間プレス加硫して、2 mm 厚のシートを作製した。

【0034】

実施例 3

実施例 1 において、触媒の量を 18 g とした以外は実施例 1 と同様の操作を行って、水素添加物を得た。得られた水素添加物の水素添加率は 100% であり、重量平均分子量 (Mw) は 83 万、分子量分布 (Mw/Mn) は 2.7 であった。

得られた水素添加物 100 重量部、ステアリン酸 1 重量部、酸化亜鉛 5 重量部、及びカーボンブラック 20 重量部を密閉式混練り機に投入し、40 rpm、150℃で3分間混練りした。得られた混練り物とパーオキサイド [商品名「ペロキシモン F40」、日本油脂 (株) 製] 3 重量部とをオープンロールで混練り (50℃) し、金型形状に合わせて予備成形した後、160℃で約60分間プレス加硫 (架橋) して、2 mm 厚のシートを作製した。

【0035】

比較例 1

固形天然ゴム [商品名「SMR-CV60」、マレーシア産天然ゴム、重量平均分子量 (Mw) 130 万、分子量分布 (Mw/Mn) 5.7] 100 重量部、ステアリン酸 1 重量部、酸化亜鉛 5 重量部、カーボンブラック [商品名「N220」、東洋カーボン社製] 20 重量部を密閉式混練り機に投入し、40 rpm、50℃で3分間混練りした。得られた混練り物と、加硫促進剤 [商品名「ノクセラー CZ」、N-シクロヘキシルベンゾチアジルスルホンアミド (CBS)、大内新興化学 (株) 製] 2.5 重量部と、硫黄 1 重量部とをオープンロールで混練り (50℃) し、金型形状に合わせて予備成形した後、160℃で約60分間プレス加硫して、2 mm 厚のシートを作製した。

【0036】

比較例 2

固形天然ゴム [商品名「SMR-CV60」、マレーシア産天然ゴム、重量平均分子量 (Mw) 130 万、分子量分布 (Mw/Mn) 5.7] 100 重量部、ステアリン酸 1 重量部、酸化亜鉛 5 重量部、及びカーボンブラック [商品名「N220」、東洋カーボン社製] 20 重量部を密閉式混練り機に投入し、40 rpm、50℃で3分間混練りした。得られた混練り物とパーオキサイド [商品名「ペロキシモン F40」、日本油脂 (株) 製] 3 重量部とをオープンロールで混練り (50℃) し、金型形状に合わせて予備成形した後、160℃で約60分間プレス加硫 (架橋) して、2 mm 厚のシートを作製した。

【0037】

比較例 3

EPDM (エチレン-プロピレンジエンゴム) [商品名「8340A」、DSM (株) 製、重量平均分子量 (Mw) 28 万、分子量分布 (Mw/Mn) 2.5] 100 重量部、ステアリン酸 1 重量部、酸化亜鉛 5 重量部、カーボンブラック [商品名「N220」、東洋カーボン社製] 20 重量部を密閉式混練り機に投入し、40 rpm、150℃で3分間混練りした。得られた混練り物と、加硫促進剤 [商品名「ノクセラー CZ」、N-シクロヘキシルベンゾチアジルスルホンアミド (CBS)、大内新興化学 (株) 製] と、硫

黄1重量部とをオープンロールで混練り(50℃)し、金型形状に合わせて予備成形した後、160℃で約60分間プレス加硫して、2mm厚のシートを作製した。

【0038】

比較例4

EPDM(エチレン-プロピレン-ジエンゴム) [商品名「8340A」、DSM(株)製、重量平均分子量(M_w)28万、分子量分布(M_w/M_n)2.5]100重量部、ステアリン酸1重量部、酸化亜鉛5重量部、及びカーボンブラック20重量部を密閉式混練り機に投入し、40rpm、150℃で3分間混練りした。得られた混練り物とパーオキサイド [商品名「ペロキシモンF40」、日本油脂(株)製] 3重量部とをオープンロールで混練り(50℃)し、金型形状に合わせて予備成形した後、160℃で約60分間プレス加硫(架橋)して、2mm厚のシートを作製した。

【0039】

物性評価試験

実施例及び比較例で得られたシートにつき、引張試験(破断強度、破断伸び)、硬さ試験(硬度)、熱老化試験、摩耗試験、圧縮永久ひずみ(SET)試験、ガラス転移温度(T_g)の測定、及びオゾン劣化試験を行った。その結果を表1に示す。

【0040】

(引張試験)

JIS K6251に準拠し、2mm厚のシートを3号ダンベルで打ち抜き、標線間20mm、引張速度500mm/分の条件で引張試験を行い、破断強度[TB(MPa)]、破断伸び[EB(%)]を測定した。

【0041】

(硬さ試験)

JIS K6253に準拠し、タイプAデュロメーターを用いて硬さ試験を行い、硬度を測定した。

【0042】

(熱老化試験)

JIS K6257に準拠し、2mm厚のシートを3号ダンベルで打ち抜き、100℃で96時間ギアオープン中で熱老化後、上記と同様にして引張試験及び硬さ試験を行い、破断強度TB、破断伸びEB及び硬度の老化の度合い[ΔTB (%)、 ΔEB (%)、 Δ 硬度(%)]を測定した。

【0043】

(摩耗試験)

JIS K6264に準拠し、ピコ摩耗試験機を用い、44N荷重、60rpm、正逆各20回×2回、計80回の条件で摩耗試験を行い、摩耗量(g)を測定した。

【0044】

(圧縮永久ひずみ試験)

JIS K6262に準拠し、大型試験片を用い、70℃×24時間の条件で圧縮永久ひずみ(SET)試験を行い、圧縮永久ひずみSET(%)を測定した。

【0045】

(ガラス転移温度の測定)

動的粘弾性測定装置(DMS)を用い、20Hz、5℃/分、-100℃~100℃の昇温過程におけるtan δ ピーク温度を測定し、ガラス転移温度[T $_g$ (℃)]を求めた。

【0046】

(オゾン劣化試験)

JIS K6259に準拠し、2mm厚のシートを1号ダンベル(10mm幅短冊状)で打ち抜き、50%伸長させ、専用ホルダーに固定し、40℃、オゾン濃度50pphmの雰囲気下に96時間置き、オゾンクラックを調べた。

【0047】

【表 1】

表 1

		実 施 例			比 較 例			
		1	2	3	1	2	3	4
状態 物性	T B (MPa)	7.4	11	12	32.6	18.6	11	11
	E B (%)	280	420	460	570	380	360	330
	硬度	65	63	64	56	54	63	60
老化 物性	Δ T B (%)	-7	-7	-1	-57	-93	11	-54
	Δ E B (%)	-10	-26	2	-19	-42	-6	-52
	Δ 硬度 (%)	1	4	1	-9	-29	-1	5
摩耗量 (g)		0.035	0.028	0.004	0.03	0.1	0.04	0.017
S E T (%)		12.9	16.4	8	30.3	12	22.6	10
T g (°C)		-43	-43	-43	-43	-43	-34	-34
オゾンクラック		C-3	C-2	無し	C-3	C-3	無し	無し

【0048】

実施例 1 及び 2 と比較例 1 との比較から、本発明のゴム状弾性体が、天然ゴムから製造された弾性体より耐熱性（耐熱老化性）が著しく優れていることが分かる。実施例 1 及び 2 と比較例 3 との対比、実施例 3 と比較例 4 との対比から、本発明のゴム状弾性体が代表的な合成ゴムである E P D M と比較して耐摩耗性の点で優れており、特にパーオキサイド架橋したもの（実施例 3）は、天然ゴムから製造された弾性体（比較例 2）と比べても耐摩耗性が著しく向上していることが分かる。また、本発明のゴム状弾性体のうち水素添加率が 90% 以上のもの（実施例 2, 3）は、天然ゴムから製造された弾性体（比較例 1, 2）よりも耐候性が向上し、特に水素添加率が 100% のもの（実施例 3）は著しく耐候性に優れる。また、実施例 1 及び 2 と比較例 3 との対比から分かるように、本発明では S E T 性も向上する。さらに、本発明のゴム状弾性体はガラス転移温度が天然ゴムから製造された弾性体と同程度であり、耐寒性の点で E P D M よりも優れている。このように、本発明のゴム状弾性体によれば、天然ゴムの優れた特性を保持しつつ、耐熱性や耐候性等の天然ゴムの欠点を改善できるので、広い分野に使用できると共に、植物由来の原料を用いるため、資源、環境の面でも好ましい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 天然ポリイソプレノイドから得られ、優れた機械的特性と、高い耐熱性、耐寒性及び耐候性を備えたゴム状弾性体を提供する。

【解決手段】 天然ポリイソプレノイド水素添加物より形成されたゴム状弾性体。天然ポリイソプレノイド水素添加物として、例えば、天然ポリイソプレノイドを溶媒中、水素化触媒の存在下、水素と反応させて得られる高分子を使用できる。天然ポリイソプレノイド水素添加物の水素添加率は、好ましくは 5 0 % 以上である。また、天然ポリイソプレノイド水素添加物としては、重量平均分子量が 2 0 万以上であり、且つ分子量分布が 2 . 0 以上であるのが好ましい。天然ポリイソプレノイド水素添加物には、例えば、ヘベア種ゴムノキ、インドゴムノキ、トチュウ又はラクタリウス (Lactarius) 属キノコ由来のイソプレン単位重合物の水素添加物が含まれる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 0 9 4 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 1 1 1 0 8 5]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 2 月 2 1 日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府大阪市浪速区桜川 4 丁目 4 番 2 6 号
氏 名	ニッタ株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 0 9 4 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 3 0 6 2 0 9 3]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 3 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県常滑市千代ヶ丘 5 丁目 1 番地

氏 名 井上 眞一